



**MECANISMOS DE REACCIÓN EN QUÍMICA
ORGÁNICA**

Carrera/ Licenciatura en Química
Plan: 2013

Año: Octavo cuatrimestre

Régimen de Cursada: Cuatrimestral

Carácter: Obligatoria para el Núcleo A
y optativa para los núcleos B, C y D

Carga Horaria: 96 horas

OBJETIVOS GENERALES:

Adquirir criterios en la selección e implementación de técnicas de elucidación de mecanismos de reacción, resolviendo numerosos ejercicios en clases de seminario y abordando un sistema de reacción sobre el cuál pueda llevar a cabo estudios de elucidación mecanística. Se pretende que el estudiante sea capaz de proponer mecanismos alternativos para una dada transformación química siendo además capaz de ponderar la plausibilidad de cada una de ellos.

CONTENIDOS MINIMOS:

Estudio de mecanismos de reacción. Elucidación mecanística de reacciones. Información obtenible a partir de la estequiometría de la reacción y de datos cinéticos. Solvólisis y pares iónicos. Efectos isotópicos. Reacciones ácido-base. Interpretación de parámetros de activación. Detección de intermediarios. Factores del medio y estructurales que afecten la reactividad de compuestos orgánicos.

PROGRAMA ANALÍTICO

1-Introducción y generalidades.

Generalidades sobre la investigación de mecanismos de reacción. La lógica negativa. Mecanismos razonables. Métodos teóricos y experimentales.

2-Información obtenible del análisis de productos.



Identificación y determinación de rendimientos. Experimentos de marcaje isotópico. Experimentos de cruzamiento.

3- Información obtenible a partir de la estereoquímica de la reacción.

Sustituciones nucleofílicas. Racemización frente a intercambio isotópico. Eliminaciones y adiciones. Adiciones a grupo carbonilo. Reacciones pericíclicas. Transposiciones 1,2.

4- Intermediarios de reacción.

Tipos de intermediarios. Aislamiento de intermediarios. Adición del intermediario sospechado. Generación independiente del intermediario sospechado. Detección de intermediarios por métodos físicos. Captura de intermediarios. Métodos de competencia: discrepancia velocidad-producto, relación de productos. Pruebas cinéticas.

5- Información obtenible de la influencia de las concentraciones de reactivo en la velocidad de reacción.

Ensayos preliminares. Velocidad de reacción. Ecuación de velocidad. Significación estequiométrica. Molecularidad. Flujo químico. Relación entre velocidad y equilibrio. Aproximación del flujo uniforme. Reacciones analizables por la aproximación del paso limitante. Reglas prácticas para la interpretación mecanística de las ecuaciones de velocidad.

6- Información obtenible de la influencia de los catalizadores en la velocidad de reacción.

Catálisis específica y general. Relaciones velocidad-pH. Mecanismos de catálisis ácida y básica. Distinción experimental entre catálisis ácida (básica) específica y general. Relación de Brönsted. Catálisis nucleofílica. Catálisis por sales o complejos metálicos. Cinética de Michaelis-Menten. Principio de reversibilidad microscópica y principio de balance detallado.

7- Información obtenible de la influencia de la temperatura en la velocidad de reacción.

Ley de Arrhenius. Teoría de las colisiones y del estado de transición. Parámetros de Eyring. Determinación experimental de los parámetros de Eyring. Reacciones controladas por difusión. Significado mecanístico de las desviaciones respecto a la ley de Arrhenius. Información obtenible de la entropía de activación. Diagramas de energía de Gibbs. Perfiles de energía potencial. Entalpía de activación. Relación isocinética. Principio de Curtin-Hammet. Principio de Bell-Evans-Polanyi. Relación de Brönsted. Relación selectividad-reactividad. Postulado de Hammond.

8- Información obtenible de la influencia del medio en la velocidad de reacción.

Influencia del disolvente en reacciones polares y no-polares. Efectos de solvatación. Efecto de la fuerza iónica.

9- Información obtenible de los efectos isotópicos.



Definición y clasificación. Determinación experimental. Fundamento teórico del efecto isotópico primario. Caso especial del hidrógeno. Efectos isotópicos del disolvente.

10- Información obtenible de la influencia de los sustituyentes en la velocidad de reacción.

Tipos de efectos. Ecuación de Hammett. Información mecanística de su cumplimiento e interpretación de la desviación. Ecuación de Taft.

Teoría-seminario: 8 horas.

11- Métodos químico-cuánticos de investigación de mecanismos de reacción.

Generalidades. Superficies de energía equipotencial. Métodos de cálculo. Validez y limitaciones.

METODOLOGÍA DE ENSEÑANZA

Se pretende encarar el proceso de enseñanza-aprendizaje promoviendo la participación de los alumnos, estimulando su interés y motivación y favoreciendo una respuesta global ante las situaciones propuestas, mediante la adquisición de conocimientos conceptuales y el desarrollo de sus actitudes, capacidades y destrezas.

Se trata de un curso teórico-práctico, en el cual, se dictan clases teóricas a cargo del Profesor, las que se intercalan con el desarrollo de los seminarios de manera tal que éstos se convierten en coloquios participativos.

En este punto es necesario resaltar que la asignatura está totalmente enfocada en el estudio de las herramientas que dispone el químico para llevar a cabo la elucidación de mecanismos de reacción. Dadas las características del curso, en el sentido que los temas exhiben cierta independencia, es necesaria la constante integración de los distintos conceptos para no perder de vista la meta final que es la propuesta de mecanismos de reacción aceptables.

Las clases teóricas no tienen un horario fijo, sino que se intercalan en el horario disponible de acuerdo al desarrollo del tema; las mismas tienen lugar de manera interactiva, de modo tal que los estudiantes tengan participación real, ya sea a través de interrogantes planteados por el Profesor, o a través de la preparación y exposición de temas preparados por los alumnos.

Una vez finalizada la exposición (sea por parte del Profesor o de los alumnos) se desarrollan problemas sobre el tema abordado. En las clases de seminario los alumnos cuentan con material bibliográfico, entablándose discusiones en las que el Profesor o el Jefe de TP actúan como coordinadores.



La Asignatura tiene una carga horaria semanal de 6 horas (96 horas totales), de las cuales 3 horas semanales (48 horas totales) son dedicadas a tareas prácticas: 36 horas totales a trabajos experimentales en el laboratorio y 12 horas totales a resolución de problemas. Las 3 horas semanales restantes (48 horas totales) se dedican a la resolución de problemas.

Los ejes centrales sobre los que se desarrolla la asignatura se concentran alrededor de los distintos tipos de información, experimental y aún teórica, extraíble de distintas fuentes:

- **del análisis de productos,**
- **de la estereoquímica de la reacción,**
- **del aislamiento o captura de intermediarios de reacción,**
- **de la influencia de las concentraciones de reactivo en la velocidad de reacción,**
- **de la influencia de los catalizadores en la velocidad de reacción,**
- **de la temperatura en la velocidad de reacción,**
- **de la influencia del medio en la velocidad de reacción,**
- **de los efectos isotópicos,**
- **de la influencia de los sustituyentes en la velocidad de reacción,**
- **de la aplicación de métodos químico-cuánticos de investigación de mecanismos.**

El correspondiente estudio incluye los conceptos básicos teóricos y fenomenológicos involucrados, identificación clara del aporte que cada tipo de información brinda proveyendo para ello de abundante ejemplificación.

Uno de los objetivos principales consiste en la adquisición de criterios en la selección e implementación de técnicas de elucidación de mecanismos de reacción. Para ello se deben resolver numerosos ejercicios en clases de seminario y se debe elegir un sistema de reacción sobre el cuál se pueda llevar a cabo estudios experimentales de elucidación mecanística con los elementos disponibles en el laboratorio de Química Orgánica Superior y la guía de los docentes de la Asignatura. Dado que no se presenta un camino pre-establecido para seguir en cada caso particular, el estudiante deberá valorar los datos obtenidos y decidir cuál es el camino más adecuado para continuar su investigación, lo que estimula su capacidad creativa y desarrollo científico. Se pretende que el estudiante sea capaz de proponer mecanismos alternativos para una dada transformación química siendo además capaz de ponderar la plausibilidad de cada una de ellos.

Los alumnos llevarán a cabo resolución de problemas (de la totalidad de los temas). Está considerado, el acceso a instrumental moderno existente en la Facultad de Ciencias Exactas en la etapa de la ejecución del trabajo experimental diseñado por ellos en conjunto con la guía



de los docentes de la asignatura. Hacia el final de la cursada se lleva a cabo la realización individual de una exposición oral sobre un sistema de reacción seleccionado.

Hacia el final del curso, los alumnos deben llevar a cabo una exposición oral de 30 minutos sobre un sistema de reacción seleccionado, los resultados experimentales encontrados en la determinación de su mecanismo, los estudios no llevados a cabo y que parezcan interesantes para aportar datos adicionales y, de ser factible, presentar mecanismos alternativos. Además del objetivo integrador de esta tarea, se estima de gran importancia exponer al estudiante, en su carácter de futuro de licenciado o doctor en química, a esta situación de exposición oral frente a una audiencia crítica, hoy en día tan usual en el desempeño de la vida profesional.

EVALUACIÓN

Los alumnos serán evaluados en forma continua a través de su trabajo en el aula y el laboratorio (el mismo se realiza en forma individual gracias al reducido número de alumnos), su iniciativa y su creatividad a lo largo de la cursada.

Al término de la misma cada estudiante hará una exposición oral sobre la investigación del mecanismo de una reacción convenientemente seleccionada por el estudiante, donde se discutirán el uso de las herramientas de investigación desarrolladas en el curso. Asistirán obligatoriamente todos los estudiantes.

Habrà evaluación escrita acerca de los desarrollos teórico-prácticos que integran las distintas temáticas (dos exámenes parciales, cada uno con un recuperatorio y un flotante). La calificación final tendrá en cuenta todos los elementos.

La evaluación constante será registrada en un documento, donde figurará el nombre del alumno y las anotaciones correspondientes en cuanto a su desempeño o conocimientos a nivel teórico (tratándose de un seminario o clase de problemas), las calificaciones obtenidas en los exámenes parciales, concepto obtenido por su propuesta para el trabajo experimental y presentación final.

BIBLIOGRAFÍA OBLIGATORIA

P. Segura, Investigación de Mecanismos de Reacción en Química, Universitat Barcelona, 1983.

B. K. Carpenter, Determination of Organic Reaction Mechanisms, J. Wiley, 1984.

T. H. Lowry, K. S. Richardson, Mechanisms and Theory of Organic Chemistry, Harper & Row, 1980.

Universidad Nacional de La Plata.
Facultad de Ciencias Exactas.
Calle 47 y 115 (1900) La Plata - Argentina
Tel.: (0054) (0221) 422-6977 - Fax (0054) (0221) 422-6947



- B. Tchoubar, *Mecanismos de Reacción en Química Orgánica*, Limusa, 1975.
- N. S. Isaacs, *Reactive Intermediates in Organic Chemistry*, J. Willey, 1979.
- R. A. Y. Jones, *Physical and Mechanistic Organic Chemistry*, Cambridge University Press, 1979.
- J. March, *Advance Organic Chemistry*, McGraw-Hill, 1990.
- J. Hine, *Physical Organic Chemistry*, McGraw-Hill, 1962.
- J. W. Moore, R. G. Pearson, *Kinetics and Mechanism*, J. Willey, 1981.